



PCT/FR 2004/002416

REC'D 10 DEC 2004

WIPO

PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 05 OCT. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**DOCUMENT DE
PRIORITÉ**

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA RÈGLE
17.1. a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

BEST AVAILABLE COPY



26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

0825 83 85 87

0,15 € TTC/mn

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

Réservé à l'INPI

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 @ W / 030103

REMISE DES PIÈCES

DATE

26 SEPT 2003

LIEU

75 INPI PARIS

N° D'ENREGISTREMENT

0311296

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE

26 SEP. 2003

PAR L'INPI

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

Cabinet REGIMBEAU
20, rue de Chazelles
75847 PARIS CEDEX 17
FRANCE

Vos références pour ce dossier

(facultatif) 240855 D21549 MAB

Confirmation d'un dépôt par télécopie

☐ N° attribué par l'INPI à la télécopie

2 NATURE DE LA DEMANDE

Cochez l'une des 4 cases suivantes

Demande de brevet

☒

Demande de certificat d'utilité

☐

Demande divisionnaire

☐

Demande de brevet initiale

N°

Date

ou demande de certificat d'utilité initiale

N°

Date

Transformation d'une demande de

brevet européen Demande de brevet initiale

☐

N°

Date

3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

PROCEDE DE REALISATION DE SUBSTRATS AUTOSUPPORTES DE NITRURES D'ELEMENTS III PAR
HETERO-EPITAXIE SUR UNE COUCHE SACRIFICIELLE.

4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

☐ S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)

☒ Personne morale ☐ Personne physique

Nom
ou dénomination sociale

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS)

Prénoms

Forme juridique

N° SIREN

Code APE-NAF

ETABLISSEMENT PUBLIC A CARACTERE SCIENTIFIQUE ET TECHNO...

304981510

Domicile
ou
siège

Rue

3, rue Michel Ange 75016 PARIS

Code postal et ville

Pays

FRANCE

Nationalité

N° de téléphone (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

Française

N° de télécopie (facultatif)

☐ S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

Remplir impérativement la 2^{ème} page

Réservé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES

DATE

26 SEPT 2003

LIEU

75 INPI PARIS

N° D'ENREGISTREMENT

0311296

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W / 030103

6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)		240855 MAB
Nom		
Prénom		
Cabinet ou Société		Cabinet REGIMBEAU
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		
Adresse	Rue	20, rue de Chazelles
	Code postal et ville	75017 PARIS CEDEX 17
	Pays	
N° de téléphone (facultatif)		01 44 29 35 00
N° de télécopie (facultatif)		01 44 29 35 99
Adresse électronique (facultatif)		info@regimbeau.fr
7 INVENTEUR (S)		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>
Le support électronique de données de la liste de		<input type="checkbox"/>

Procédé de réalisation de substrats autosupportés de nitrures d'éléments III par hétéro-épitaxie sur une couche sacrificielle

5 La présente invention concerne l'élaboration de substrats autosupportés de nitrures d'éléments III, et notamment de nitrure de gallium.

Alors que les nitrures d'éléments III sont utilisés depuis plus de 10 ans pour la fabrication de dispositifs optoélectroniques, il n'existe à l'heure actuelle
10 aucune source commerciale pour des substrats autosupportés de nitrures d'éléments III (GaN, AlN, InN, ...).

Un substrat autosupporté (en anglais « free standing ») est un substrat d'une épaisseur telle qu'il ne nécessite pas de support pour être utilisé dans la fabrication de composants optoélectroniques et électroniques.

15 L'hétéro-épitaxie reste encore l'unique solution pour la fabrication de composants à base de nitrure d'élément III. Les substrats utilisés industriellement pour l'épitaxie de nitrure de gallium sont le saphir (Al_2O_3) et le carbure de silicium (SiC). Les différences de paramètres de maille et de coefficients
20 d'expansion thermique entre ces substrats et le nitrure d'élément III ont pour conséquence la formation de nombreux défauts dans les couches épitaxiées, ce qui dégrade les performances des composants électroniques réalisés avec ces matériaux. Lorsque le substrat est du saphir, des techniques ont été mises au point, qui consistent à intercaler entre le substrat et la couche épitaxiale de nitrure
25 d'élément III une couche de nucléation, par exemple formée de GaN ou d'AlN déposée avec des conditions de croissance distinctes. Ce traitement de surface permet de limiter la densité de défauts.

Diverses techniques sont actuellement en développement, qui visent à
30 fournir des solutions à la séparation du substrat initial de la couche épitaxiale de

nitride d'élément III pour obtenir des substrats autosupportés. De tels substrats autosupportés de GaN présentent typiquement une épaisseur de 300 μm .

Parmi ces techniques et outre le polissage, on peut notamment citer la
5 séparation par voie chimique. Le document EP 1 041 610 divulgue ainsi une telle technique, adaptée à des substrats spécifiques de type Si, NdGaO_3 ou GaAs. De même, le document US2003/0014472 décrit une technique mettant en œuvre une attaque chimique dans le cas particulier d'un substrat en LiAlO_2 . Toutefois, cette technique n'est pas applicable pour un substrat de saphir, qui est chimiquement
10 inerte. De plus, l'utilisation de substrats qui peuvent être attaqués chimiquement (silicium, GaAs, spinelle, ...) ne sont pas toujours compatibles avec les techniques d'épitaxie classiquement utilisées pour le dépôt de couches épaisses de nitrures d'éléments III. Par exemple, l'utilisation de substrats de silicium résulte en l'apparition d'une contrainte thermique en tension dans les couches de nitride de
15 gallium. Cette dernière est responsable de la formation de fissures. Qui plus est le silicium n'est pas stable thermiquement aux températures d'épitaxie habituelles.

Des procédés faisant intervenir une étape intermédiaire d'attaque chimique ont également été décrits; cette attaque étant destinée à éliminer des couches
intercalaires ou couches sacrificielles. Peut ainsi être cité le document US
20 5,919,305, où la couche sacrificielle, disposée à être partiellement ou totalement attaquée, peut être de l'oxyde de silicium, du nitride de silicium, du carbure de silicium ou du silicium et où le principal objectif est de traiter le problème du désaccord de dilatation thermique responsable de la haute densité de défauts directement dans le réacteur d'épitaxie. Une autre technique a été mise au point et
25 décrite dans le document EP 1 245 702, où le procédé vise à fournir des substrats de nitride de gallium autosupportés en déposant d'abord le substrat et la couche

L'ablation par radiation électromagnétique est un autre type de technique actuellement en développement dans le cadre de la recherche sur la fabrication de substrats de nitrure de gallium. Par exemple, l'ablation laser (LLO), qui est notamment décrite dans le brevet US 6,559,075, repose sur l'utilisation d'une
 5 émission laser UV pulsée qui traverse le saphir, mais qui est absorbée au niveau de la couche de GaN, provoquant une décomposition thermique locale du GaN proche de l'interface. D'autres documents utilisant cette technique peuvent être également cités parmi lesquels le document US2002/0182889 ou encore le document US 6,071,795.

10 En dernier lieu, le document WO03/062507 est relatif à un procédé de préparation d'un substrat autosupporté fait d'un matériau semi-conducteur par une technique de collage d'une couche de nucléation (par adhésion « moléculaire ») sur un substrat, préalablement à une étape d'épitaxie d'une couche monocristalline dudit matériau semi-conducteur. Cette couche de nucléation
 15 jouant le rôle d'interface spontanément détachable sous l'effet de la diminution de la température post-épitaxie, induisant des contraintes mécaniques au niveau de cette interface.

Au vu de ce qui précède, il ressort que les solutions proposées ne sont pas
 20 simples de conception. En effet, ces techniques ne mettent pas à l'abri notamment d'endommager la couche de nitrure d'élément III épitaxiée sur le substrat. Elles présentent souvent ainsi à la fois des inconvénients de mise en œuvre et de coûts de production. Enfin, bien souvent, une fois la couche autosupportée séparée du substrat, elle présente un rayon de courbure non négligeable. Il en résulte que les
 25 substrats autosupportés issus des méthodes précitées ne sont pas suffisamment plans pour assurer l'uniformité des procédés qui peuvent être réalisés ultérieurement sur ces couches (épitaxie et/ou réalisation des composants électroniques avec par exemple des étapes de lithographie).

30 Ainsi, il existe un réel besoin de disposer de techniques alternatives de fabrication de substrats de nitrures d'éléments III plans sur de larges surfaces.

L'objectif restant notamment l'homoépitaxie de nitrure de gallium conduisant à un matériau contenant une densité de défauts notablement moindre.

Le but de l'invention est de proposer un procédé de réalisation d'un substrat autosupporté de nitrure d'élément III, qui soit simple, rapide, peu coûteux et qui fournisse un film de nitrure d'élément III de bonne qualité, plane et sur une large surface.

Ainsi, l'invention a pour objet un procédé de réalisation de substrats autosupportés de nitrure d'élément III et notamment de GaN à partir d'un substrat de départ, par dépôt de nitrure d'élément III par épitaxie, caractérisé en ce qu'il comporte sur ledit substrat une couche intermédiaire à base de silicium, à titre de couche sacrificielle destinée à être vaporisée spontanément lors de l'étape ultérieure d'épitaxie du nitrure d'élément III.

Le procédé selon l'invention est particulièrement adapté au nitrure de gallium à titre de nitrure d'élément III. Il est également possible de réaliser des substrats d'AlN, d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ et plus généralement d' $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ (avec $0 \leq x+y \leq 1$) suivant le procédé de l'invention.

Le substrat massif de départ peut être n'importe quel matériau dont les propriétés chimiques et physiques sont compatibles avec l'épitaxie des nitrures d'éléments III et qui permet le dépôt d'une couche monocristalline de nitrure d'élément III. En d'autres termes, le substrat sur lequel est déposée la couche sacrificielle doit être de préférence stable (pas de décomposition trop rapide) aux conditions de croissance standard utilisées pour l'épitaxie des nitrures d'éléments III. Il peut notamment être un film de nitrure de gallium.

D'autres substrats thermiquement et chimiquement stables peuvent encore être utilisés pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention, parmi lesquels il est possible de citer de façon non exhaustive, MgAl_2O_4 , AlN , GaN , le quartz ou
5 une combinaison de ces derniers.

La couche intermédiaire, dite sacrificielle, à base de silicium est avantageusement du silicium dopé ou non dopé. On entend par couche « à base de silicium » toute couche majoritairement constituée par du silicium. D'autres
10 semiconducteurs à base de silicium présentant une bonne évaporation peuvent également être utilisés à ce titre. Le silicium présentant des impuretés parmi lesquelles l'aluminium, le gallium, le phosphore ou encore le bore peut être mentionné. On peut encore citer le $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, avec de préférence une concentration
massique en germanium inférieure à $x=10\%$.

15 L'épaisseur de la couche sacrificielle à base de silicium peut être comprise entre 100 nm et 10 μm .

La vaporisation spontanée de la couche intermédiaire sacrificielle lors de l'étape d'épitaxie de nitrure d'élément III présente l'avantage majeur de ne pas
20 nécessiter d'étape de procédé supplémentaire spécifiquement dédiée à la séparation du substrat et de la couche épitaxiale de nitrure d'élément III. Autrement dit, la séparation est effectuée totalement ou en grande majorité *in situ*, dans le réacteur destiné à la croissance épitaxiale du nitrure d'élément III. Par
ailleurs, comme il est explicité ci-après, un autre avantage afférent au procédé
25 selon la présente invention est la réduction des contraintes sources de dislocations, mais aussi du rayon de courbure du substrat de nitrure d'élément III ainsi obtenu, du fait de la présence de la couche intermédiaire à base de silicium qui a un caractère compliant et ductile.

Le nitrure d'élément III qui est déposé, peut être dopé ou non. A titre de substances dopantes, on peut notamment citer le magnésium, le zinc, le béryllium, le calcium, le carbone, le bore, le chrome, le silicium et le fer.

- 5 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, on choisira une couche de silicium monocristalline orientée suivant la direction $\langle 111 \rangle$ déposée sur le substrat. D'autres orientations du silicium peuvent toutefois être mises en œuvre dans le cadre de la présente invention. Ainsi la couche monocristalline de silicium peut également être orientée selon les directions $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$. Les
- 10 conditions de croissance favorables à ce type de dépôt sont généralement réalisées par épitaxie en phase vapeur (VPE). Les variantes de fabrication d'un tel dépôt, tel que le collage de la couche de silicium, et non son épitaxie, peuvent aussi être utilisées. Par exemple, une description des techniques de collage peut être trouvée dans l'article «Semiconductor wafer bonding », Sciences and Technology, Q.Y.
- 15 Tong, U. Gosèle, Wiley Interscience Publications. Cette remarque prévaut également pour l'obtention de couches Si orientées selon $\langle 110 \rangle$ ou $\langle 100 \rangle$. L'épaisseur de la couche sacrificielle est avantageusement comprise entre 100 nm et 10 μm pour permettre une épitaxie optimale de la couche de nitrure d'élément III finale.

20

- Selon une variante de l'invention, la couche intermédiaire à base de silicium peut être continue ou discontinue selon une géométrie particulière (i.e. de façon ordonnée) ou encore discontinue sans organisation particulière (i.e. discontinue désordonnée). Dans le cas où la couche sacrificielle n'est pas
- 25 continue, le dépôt de nitrure d'élément III sur l'ensemble substrat/couche sacrificielle peut se faire soit à partir de la couche sacrificielle pour permettre

La couche sacrificielle à base de silicium déposée sur saphir ou tout autre substrat compatible, comme précédemment cité, est utilisable comme substrat pour l'épitaxie de nitrures d'éléments III. Une étape de dépôt d'une couche de
 5 nucléation peut être réalisée avant de procéder à l'étape d'épitaxie de la couche épaisse de nitrure d'éléments III. La nature de cette couche de nucléation est choisie de telle sorte à :

- jouer le rôle de couche de protection momentanée pour la couche sacrificielle (les conditions de croissance habituelles des nitrures risquent d'être corrosives
 10 pour cette couche ; ceci est par exemple notoire dans le cas où la couche sacrificielle est du silicium),
 - servir de site de germination à un nitrure d'élément III monocristallin : le paramètre de maille de la couche de nucléation doit être compatible avec le dépôt ultérieur de la couche de nitrure d'élément III qui constituera le futur substrat
 15 autosupporté.
- En d'autres termes on utilise de préférence une couche de nucléation dont le paramètre de maille est approchant de celui du nitrure d'élément III de sorte à assurer un dépôt ultérieur de nitrure d'élément III monocristallin et à minimiser la
 20 formation de dislocations. Ainsi, à titre de couche de nucléation, il est possible de choisir parmi le groupe constitué par AlN, SiC, GaN basse température, AlGaIn, $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ (où $0 \leq x+y \leq 1$), Al_2O_3 , AlAs, GaAs ou la combinaison de ces différentes couches.

La croissance de la couche de nucléation se fait de préférence par Epitaxie
 25 en Phase Vapeur d'OrganoMétalliques (EPVOM) à une vitesse de croissance comprise entre 0,01 et 3 $\mu\text{m/h}$. La température d'épitaxie est avantageusement inférieure à 1200°C pour ne pas endommager la couche de silicium lors de cette première étape. La technique dite épitaxie par jet moléculaire (EJM) peut être également utilisée.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le dépôt de la couche épaisse de nitrure d'élément III se fait en deux étapes : une étape initiale lente, juste après la couche de nucléation, est réalisée de sorte à conditionner une cristallinité optimale et une seconde étape de dépôt rapide qui permettra
5 l'épaississement du matériau conduisant au futur substrat autosupporté de nitrure d'élément III.

La couche initiale est avantageusement déposée par EPVOM, à une vitesse pouvant être, de façon préférée, comprise entre 0,1 et 5 $\mu\text{m/h}$. La technique EJM peut être également utilisée.

10 Les épaisseurs de la couche de nucléation et de l'éventuelle couche de nitrure d'élément III initiale peuvent être comprises respectivement entre 0,01 et 0,5 μm et entre 0,1 et 10 μm .

La couche de nitrure d'élément III épitaxiée en seconde étape sur la
15 couche initiale de nitrure d'élément III est réalisée par épitaxie en phase vapeur (VPE) jusqu'à obtenir une épaisseur finale suffisante pour que cette couche soit séparable du substrat 1 de saphir sans se casser. De façon pratique cette étape d'épaississement est réalisée à grande vitesse (entre 10 et 200 $\mu\text{m/h}$ généralement) et, pour se faire à bas coût, la technique appelée Epitaxie en Phase Vapeur aux
20 Hydrures (HVPE) sera très avantageusement utilisée.

Typiquement, dans le cas de l'élaboration de substrats autosupportés de GaN, l'épitaxie est poursuivie jusqu'à ce que la couche de nitrure d'élément III atteigne au minimum 50 μm , épaisseur classiquement jugée suffisante pour que le
25 substrat autosupporté soit « manipulable ». Dans le cadre de la présente invention les conditions de réalisation de la couche épitaxiée sont les suivantes :

Lors de la croissance de la couche de nitrure d'élément III, les conditions de croissance (température, pression totale dans le réacteur, atmosphère, vitesse de croissance, ...) doivent permettre une vaporisation progressive de la couche intermédiaire à base de silicium déposée sur le substrat pour qu'ultimement la
 5 couche soit complètement ou majoritairement libérée ou pour ainsi dire décohérée du substrat initial. Ainsi, la vaporisation du semiconducteur à base de silicium doit être suffisamment lente pour ne pas perturber le déroulement de la croissance d'épaississement de la couche de nitrure d'élément III jusqu'à son terme. Pour cette raison, l'épaisseur de la couche intermédiaire nécessaire entre le substrat et
 10 la couche de nitrure d'élément III dépend des conditions de croissance utilisées pour l'épaississement de la couche de nitrure d'élément III. Il est à remarquer que la vaporisation d'une couche intermédiaire à base de silicium pourrait commencer à se produire lors de l'étape initiale de dépôt à faible vitesse du nitrure d'élément III, c'est à dire lors de l'étape EPVOM ou EJM, et se poursuivrait lors de l'étape
 15 d'épaississement en HVPE. Cette vaporisation risque d'être d'autant plus rapide que la température et/ou la pression des réacteurs seront grandes.

Les paramètres de croissance les plus adaptés à la croissance de la couche épaisse de nitrure d'élément III ainsi qu'à la séparation, pris séparément ou
 avantageusement en combinaison, sont les suivants :

- 20 - La pression est comprise entre 10^2 et 10^5 Pa,
- La température est comprise entre 800°C et 1200°C ,
- La vitesse de croissance est comprise entre 10 et $200\text{ }\mu\text{m/h}$.

Comme précédemment cité, le procédé présente deux avantages. Le premier
 25 avantage est que le phénomène de vaporisation se produit en tout point identique sur de grandes surfaces. Le second avantage est que le matériau obtenu est considérablement peu contraint due à la dé-cohésion progressive du substrat au cours d'épaississement à haute température à mesure que la couche intermédiaire à base de silicium se vaporise. Cela conduit à l'obtention d'une couche finale de
 30 nitrure d'élément III quasi-planaire de courbure minimale.

Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé de fabrication de substrat de nitrure d'élément III autosupporté monocristallin comportant les étapes successives suivantes :

- 5 (i) le dépôt ou le collage sur un substrat d'une couche sacrificielle à base de silicium,
- (ii) le dépôt d'une couche de nucléation,
- (iii) le dépôt par épitaxie d'une couche épaisse de nitrure d'élément III sur la bi-couche {couche intermédiaire à base de silicium / couche de nucléation}, dans des conditions opératoires compatibles avec une vaporisation spontanée de la couche sacrificielle à base de silicium.

D'autres caractéristiques, buts et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va suivre du mode particulier de réalisation de l'invention dans le cas de l'obtention d'un substrat autosupporté de nitrure de gallium où la couche sacrificielle est du silicium, mettant en œuvre les étapes successives (i) à (iii) décrites ci-dessus, en référence aux figures sur lesquelles :

- la figure 1 est une représentation du substrat de départ 1 muni d'une couche sacrificielle 2 à base de silicium suite à une étape de dépôt ou à un collage (i),
- la figure 2a est une représentation du substrat 1 muni d'une couche sacrificielle 2 à base de silicium couvrant entièrement le substrat 1, sur laquelle est déposée une couche de nucléation 3,
- la figure 2b est une représentation du substrat 1 muni successivement d'une couche sacrificielle 2 à base de silicium ne couvrant pas entièrement le substrat 1 et d'une couche de nucléation 3 sur la partie couverte par la couche sacrificielle 2.

sur le substrat massif 1 à partir des zones non couvertes par la couche sacrificielle 2,

- la figure 2d est une représentation du substrat 1 muni successivement d'une couche sacrificielle 2 à base de silicium ne couvrant pas entièrement le substrat 1 et d'une couche de nucléation 3 qui est épitaxiée sur la couche sacrificielle 2 ainsi que sur les parties non recouvertes du substrat 1,
- la figure 3 est une représentation du substrat 1 muni successivement d'une couche sacrificielle 2 à base de silicium, d'une couche de nucléation 3 et d'une couche 4 de nitrure d'élément III, suite à l'étape (ii) et en cours de l'étape (iii),
- la figure 4 est une représentation du substrat 1 muni des mêmes couches que celles représentées à la figure 3, où la couche de silicium 2 est en cours de vaporisation,
- la figure 5 est une représentation du substrat en fin de procédé, où la couche sacrificielle 2 est quasiment totalement vaporisée. Cette figure montre le résultat du procédé : à savoir d'une part une couche épaisse autosupportée plate et de grande surface (avec d'éventuel résidus de la couche sacrificielle en face arrière) et d'autre part le substrat 1 de départ, potentiellement recouvert de résidus mais recyclable.
- la figure 6 est une illustration du phénomène de vaporisation de la surface d'un substrat massif de silicium lors de la croissance d'une couche de GaN par EPVOM par dessus, décrite à l'exemple 1.

Il est à noter que les schémas ne sont pas représentés à l'échelle.

Les modes de réalisation préférés de l'invention vont être décrits dans ce qui suit. En particulier, des descriptions plus détaillées de ce que sont les couches 1, 2, 3 et 4 sont reprises et développées.

Le substrat massif 1 doit permettre le dépôt d'une couche sacrificielle monocristalline. Cela implique que le substrat massif 1 doit être de préférence monocristallin dans le cas où la couche sacrificielle 2 est épitaxiée sur le substrat

1. On peut ainsi proposer par exemple les substrats massifs monocristallins suivants : Al_2O_3 , SiC, AlN, GaN.

Le substrat massif 1 est avantageusement le saphir (Al_2O_3) ou le carbure de silicium (SiC) car ils possèdent des coefficients d'expansion thermique proche des nitrures d'éléments III et sont stables chimiquement.

L'épaisseur optimale du substrat massif 1 est celle de substrat standard : elle est comprise entre 300 μm et 500 μm pour un substrat de diamètre 2".

L'orientation cristalline du substrat massif 1 est de préférence C(0001) ou R(10-12) légèrement désorienté (de quelques degrés) ou non.

10

Il est préférable que la couche intermédiaire 2 qui sert de couche sacrificielle soit une couche de silicium. Lorsque la couche sacrificielle 2 est du silicium, l'épitaxie sur saphir (0001) donne un cristal de silicium (111) dont la surface présente un arrangement atomique hexagonal, adapté à l'épitaxie de nitrure d'élément III orienté selon (0001).

15

Il est préférable que la couche sacrificielle 2 soit monocristalline avec la meilleure qualité structurale possible. Sa structure cristalline doit approcher celle du matériau massif de préférence.

De manière à faciliter la croissance d'un substrat de nitrure d'éléments III orienté suivant la direction cristallographique (0001), il est préférable d'utiliser une couche sacrificielle 2 dont la face d'épitaxie présente une symétrie hexagonale, comme par exemple un cristal orienté suivant la direction $\langle 111 \rangle$. En second choix, après l'utilisation d'une couche sacrificielle 2 orientée suivant la direction $\langle 111 \rangle$, peuvent être utilisées des couches orientées suivant les directions $\langle 100 \rangle$ ou $\langle 110 \rangle$. En effet, il est entre autre possible d'épitaxier les nitrures d'éléments III sur une surface hexagonale d'un matériau à structure cubique.

25

peut ainsi proposer par exemple les substrats massifs 1 monocristallins ou polycristallins suivants : AlN, GaN, Al₂O₃, SiC, quartz.

L'épaisseur de la couche intermédiaire sacrificielle 2 est comprise de préférence entre 0,1 et 5 μm . L'épaisseur optimale dépend des conditions de croissance utilisées pour l'épitaxie du futur substrat 4 de nitrure d'élément III. Plus la température de croissance est élevée et plus l'épaisseur de la couche sacrificielle doit être grande pour éviter une séparation trop rapide de la couche en croissance 4 et du substrat 1. De même, il sera avantageux d'augmenter l'épaisseur de la couche sacrificielle 2 pour une pression de croissance élevée.

10

Il est préférable d'utiliser une couche de nucléation 3, déposée sur la couche sacrificielle 2, pour permettre un meilleur dépôt de la couche épaisse 4 de nitrure d'élément III qui deviendra le substrat autosupporté.

15

Il est préférable d'utiliser une couche de nitrure d'aluminium (AlN) comme couche de nucléation 3. L'épaisseur de la couche de nucléation 3 est de préférence comprise entre 10 nm et 50 nm.

20

La croissance de la couche de nucléation se fait de préférence par EPVOM à une vitesse de croissance comprise entre 0,1 et 3 $\mu\text{m/h}$. La température d'épitaxie est avantageusement comprise entre 900°C et 1100°C et la pression inférieure à 5×10^4 Pa pour ne pas évaporer trop rapidement la couche 2 de silicium tout en conservant une qualité cristalline élevée des couches épitaxiées.

25

Tout en restant dans le cadre de l'invention, il est aussi possible d'utiliser l'épitaxie par jet moléculaire (EJM) pour déposer la couche de nucléation 3. Les étapes réalisées par EPVOM dans le procédé peuvent aussi être réalisées par EJM. Les conditions de croissance sont alors très différentes (typiquement très basse pression $P=10^{-4}$ à 10^{-7} Torr et faible température $T=700^\circ\text{C}$).

30

Si la couche sacrificielle 2 n'est pas continue (organisée ou non), une variante de l'invention consiste à déposer la couche de nucléation 3 :

- Soit exclusivement sur la couche sacrificielle 2. Dans ce cas la couche de nucléation n'est pas continue et une couche de nitrure d'élément III plane est obtenue dans la dernière étape d'épaississement par HVPE,
 - Soit exclusivement sur les parties du substrat 1 non recouvertes par la couche sacrificielle. Il n'y a alors aucun lien cristallographique entre la couche sacrificielle 2 et la couche de nucléation 3. Dans ce cas la relation épitaxiale entre le substrat et la couche de nucléation peuvent être mis à profit pour augmenter la qualité cristalline de la couche de nucléation 3, sans remettre en cause la séparation de la couche de nitrure d'élément III du substrat de départ 1 lors de la vaporisation de la couche sacrificielle 2.
 - Soit sur toute la surface de la couche sacrificielle 2 et des parties nues du substrat 1.
- Il est préférable d'améliorer le plus possible la qualité cristalline de la couche servant de substrat pour l'épitaxie de la couche épaisse 4 de nitrure d'élément III qui deviendra le substrat autosupporté. Ainsi il est préférable de déposer une couche de nitrure d'élément III par EPVOM ou EJM à faible vitesse précédant l'épitaxie de la couche épaisse 4 de nitrure d'élément III. De plus, il est préférable d'utiliser les techniques de croissance connues de l'homme du métier visant à diminuer les densités de défauts présents dans la couche de nucléation. On peut citer par exemple la technique ELO (pour Epitaxial Lateral Overgrowth) décrite dans l'article de revue « Epitaxial Lateral Overgrowth of GaN », B. Beaumont, P. Vennéguès, P. Gibart, phys. stat. sol. (b) 227, No. 1, 1-43 (2001), la technique d'ELO sans marque décrite dans l'article « Growth of high-quality GaN by low

masque de diélectrique grâce à la formation spontanée de motifs de GaN, sous forme d'îlots, jouant le même rôle.

Ces techniques sont connues pour leur capacité à réduire la densité de défauts étendus de façon drastique, fournissant de ce fait un matériau de nitrure de gallium de qualité supérieure. Toutefois, cette étape n'est pas obligatoire (notamment parce que nécessitant une étape de technologie supplémentaire et donc pouvant être coûteuse).

Les conditions préférées utilisées pour la dernière étape du procédé de fabrication de substrat de nitrure d'élément III et qui concerne le dépôt d'une couche épaisse 4 de nitrure d'élément III et sa séparation du substrat de départ par évaporation de la couche sacrificielle sont développés ici.

Lorsque l'on désire fabriquer des couches épaisses 4 de nitrure d'élément III, la technique de croissance la mieux adaptée est l'épitaxie en phase vapeur aux hydrures (HVPE) car elle permet des vitesses de croissance pouvant dépasser 100 $\mu\text{m/h}$ (très supérieure à la moyenne de 3 $\mu\text{m/h}$ recommandable en EPVOM) sans perte de qualité cristalline.

La vaporisation, partielle ou totale, de la couche sacrificielle 2 se produit lors de l'épitaxie de la couche épaisse 4 de nitrure d'élément III qui deviendra par la suite le substrat. Les conditions de croissance optimales pour les nitrures d'éléments III par VPE sont compatibles avec la vaporisation spontanée du silicium.

Il est préférable de ne pas évaporer trop rapidement la couche sacrificielle 2 de façon à ne pas perturber la croissance du nitrure d'élément III et de ne pas séparer trop rapidement la couche en croissance du substrat pour ne pas casser la couche de nitrure d'élément III.

En particulier, une température comprise entre 900°C et 1100°C et une pression comprise entre 10^2 Pa et 10^5 Pa permettent une croissance optimale de la couche 4 de nitrures d'éléments III et une vitesse de vaporisation optimale pour une couche sacrificielle 2 de silicium.

Dans le cas où la couche sacrificielle 2 à base de silicium n'est pas entièrement évaporée après l'étape d'épitaxie du nitrure d'élément III, laissant subsister un résidu de la couche sacrificielle sur le substrat de nitrure d'élément III, une étape supplémentaire d'attaque chimique de la couche 2 à base de silicium peut s'avérer utile pour éliminer entièrement ce silicium du substrat de nitrure d'élément III. L'attaque chimique peut se faire selon des techniques connues par l'état de l'art. Elle est de préférence réalisée à basse température lorsque le matériau obtenu est déchargé du réacteur d'épitaxie. La solution chimique dépend du type de couche intermédiaire : pour du silicium, on utilise généralement le mélange $\text{HNO}_3:\text{HF}$ ou le KOH .

Les couches de GaN autosupportées obtenues selon le procédé de l'invention présentent un grand intérêt pour la fabrication de composants électroniques ou optoélectroniques tels que des diodes laser, des diodes électroluminescentes, des photodétecteurs, des transistors etc... Ceci est notamment vrai grâce à la spécificité du procédé qui permet de minimiser considérablement les contraintes dans le matériau habituellement créées pendant l'épitaxie et le refroidissement, et par la suite de minimiser la courbure du substrat de nitrure d'élément III obtenu, typiquement pour atteindre un rayon de courbure supérieur à 5m.

Un autre avantage du procédé selon l'invention est que le substrat de départ peut être réutilisé plusieurs fois après séparation de la couche de GaN, un repolissage pouvant s'avérer nécessaire.

L'invention a également pour objet un substrat autosupporté de nitrure d'élément III obtenu selon l'une des étapes de la méthode de l'invention.

Exemple 1

Un substrat autosupporté de nitrure de gallium est réalisé selon le procédé de l'invention. Le substrat de départ consiste en une couche de silicium de 2 μm orientée suivant la direction (111) épitaxié par CVD sur un substrat de saphir (Al_2O_3) orienté suivant (0001) de 430 μm d'épaisseur.

La première étape de croissance de nitrure de gallium est faite par EPVOM. Les conditions de croissance sont les suivantes :

- Température $T=1090^\circ\text{C}$
- Pression $P=10^3 \text{ Pa}$
- Vitesse de croissance de la couche de nucléation AlN $V_{\text{AlN}}=0.2\mu\text{m/h}$,
- Vitesse de croissance de la couche initiale de GaN $V_{\text{GaN}}=1.5\text{-}3\mu\text{m/h}$
- Rapport $V/\text{III}=2000\text{-}5000$
- Composition gazeuse du réacteur $\text{H}_2:\text{N}_2$ (1:1)

La couche de nucléation d' AlN est déposée à haute température après un recuit/désoxydation de la couche de silicium sous flux $\text{H}_2:\text{N}_2$ pendant 5 min. L'épaisseur de la couche d' AlN est 30 nm.

La première couche de GaN est déposée sur la couche de nucléation à basse vitesse de croissance ($1,5\mu\text{m/h}$). L'épaisseur de cette couche est d'environ 200 nm. La qualité cristalline augmente avec l'épaisseur déposée (les dislocations se croisent et s'annihilent), mais le silicium commence déjà à s'évaporer et/ou à diffuser dans la couche en croissance (il diffusera probablement moins si $T \sim 1040^\circ\text{C}$). La figure 6 illustre la vaporisation de silicium dans le cas pratique du dépôt par EPVOM de GaN/AlN sur un substrat massif de $\text{Si}(111)$. Le trou entre le substrat et la couche de GaN est dû à l'évaporation de silicium pendant l'épitaxie. Dans ce cas l'évaporation rapide perturbe la croissance de GaN . De tels trous apparaissent sur toute la surface du substrat et pas uniquement à partir des bords du substrat.

Il convient donc de ne pas épitaxier une couche trop épaisse en EPVOM pour ne pas consommer tout le silicium avant l'étape finale d'épaississement à plus haute vitesse par HVPE.

La croissance finale est réalisée par HVPE en utilisant les conditions de croissance suivantes :

- Température $T=950-1000^{\circ}\text{C}$
- Pression $P=10^3 \text{ Pa}$
- 5 - Vitesse de croissance $V_{\text{GaN}}=100 \mu\text{m/h}$
- Composition gazeuse $\text{H}_2:\text{N}_2:\text{HCl}$

L'épaisseur déposée par HVPE est comprise entre 300 et 1000 μm . Plus l'épaisseur est élevée et plus la qualité cristalline du matériau déposée augmente, toujours via un processus d'élimination progressive des dislocations qui se croisent et s'annihilent.

La séparation de la couche épaisse de GaN et du substrat de saphir est constatée après croissance HVPE. Seules quelques traces de silicium subsistent sur la face arrière de la couche de nitrure autosupportée ; ces traces peuvent être éliminées par attaque chimique.

Exemple 2

Un substrat autosupporté de nitrure de gallium est réalisé selon le procédé de l'invention. Le substrat de départ consiste en une couche de silicium de 5 μm orientée suivant la direction (111) épitaxié par CVD sur un substrat de saphir (Al_2O_3) orienté suivant (0001) de 430 μm d'épaisseur.

La première étape de croissance de nitrure de gallium est faite par EJM. Les conditions de croissance sont les suivantes :

- Température $T=750-850^{\circ}\text{C}$
- 25 - Pression $P=10^{-6} \text{ Torr}$
- Vitesse de croissance de la couche de nitrure de gallium $V_{\text{GaN}}=100 \mu\text{m/h}$

La première couche de GaN est déposée sur la couche de nucléation à basse vitesse de croissance ($1,5\mu\text{m/h}$). L'épaisseur de cette couche est d'environ 200 nm. La qualité cristalline augmente avec l'épaisseur déposée (les dislocations se croisent et s'annihilent).

- 5 La croissance finale est réalisée par HVPE en utilisant les conditions de croissance suivantes :

- Température $T=950-1000^\circ\text{C}$
- Pression $P=10^3\text{ Pa}$
- Vitesse de croissance $V_{\text{GaN}}=100\text{ }\mu\text{m/h}$
- 10 - Composition gazeuse $\text{H}_2:\text{N}_2:\text{HCl}$

L'épaisseur déposée par HVPE est comprise entre 300 et 1000 μm . Plus l'épaisseur est élevée et plus la qualité cristalline du matériau déposée augmente; toujours via un processus d'élimination progressive des dislocations qui se croisent et s'annihilent.

- 15 La séparation de la couche épaisse de GaN et du substrat de saphir est constatée après croissance HVPE. Seules quelques traces de silicium subsistent sur la face arrière de la couche de nitrure autosupportée ; ces traces peuvent être éliminées par attaque chimique.

Revendications

1. Procédé de réalisation d'un substrat autosupporté de nitrure d'élément III à partir d'un substrat de départ, par dépôt de nitrure d'élément III par épitaxie, caractérisé en ce qu'il comporte sur ledit substrat de départ une couche intermédiaire à base de silicium, à titre de couche sacrificielle destinée à être vaporisée spontanément lors de l'étape ultérieure d'épitaxie du nitrure d'élément III.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le nitrure d'élément III est choisi parmi AlN , $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ et $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ (avec $0 \leq x+y \leq 1$).
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le nitrure d'élément III est le nitrure de gallium.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la couche intermédiaire à base de silicium est du silicium, du silicium comprenant des impuretés choisies parmi l'aluminium, le gallium, le phosphore, le bore et le mélange de ces dernières ou encore du SiGe.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la couche intermédiaire à base de silicium est obtenue par dépôt ou par collage sur le substrat.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la couche intermédiaire à base de silicium est une couche épitaxiale de silicium sur un substrat de silicium.

Revendications

1. Procédé de réalisation d'un substrat autosupporté de nitrure d'élément III à partir d'un substrat de départ, par dépôt de nitrure d'élément III par épitaxie,
5 caractérisé en ce qu'il comporte sur ledit substrat de départ une couche intermédiaire à base de silicium, à titre de couche sacrificielle destinée à être vaporisée spontanément lors de l'étape ultérieure d'épitaxie du nitrure d'élément III.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le nitrure d'élément III est choisi parmi AlN , $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ et $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ (avec $0 \leq x+y \leq 1$).
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le nitrure d'élément III est le nitrure de gallium.
- 15 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la couche intermédiaire à base de silicium est du silicium, du silicium comprenant des impuretés choisies parmi l'aluminium, le gallium, le phosphore, le bore ou encore du SiGe.
- 20 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la couche intermédiaire à base de silicium est obtenue par dépôt ou par collage sur le substrat.
- 25 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la couche intermédiaire à base de silicium est une couche monocristalline de silicium orientée suivant les directions $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ ou $\langle 100 \rangle$.
- 30 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la couche monocristalline de silicium est épitaxiée suivant la direction $\langle 111 \rangle$.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la couche intermédiaire à base de silicium se présente sous forme continue, discontinue ordonnée ou discontinue désordonnée.

5 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la couche intermédiaire à base de silicium a une épaisseur comprise entre 100 nm et 10 μm .

10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'on dépose une couche de nitrure d'élément III d'une épaisseur supérieure à 50 μm .

15 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le substrat est choisi parmi le saphir, SiC, quartz, MgAl_2O_4 , AlN et GaN ou une combinaison de ces derniers.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le substrat est le saphir.

20 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le substrat est le saphir selon le plan C (0001) ou le plan R (10-12).

25 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'une couche de nucléation choisie parmi AlN, SiC, GaN basse température, AlGaIn , AlGaInIn , AlN (en $0 \leq y \leq 2$), AlGaIn , AlAs, GaAs ou la combinaison de ces différents matériaux, est déposée sur le substrat choisi parmi le saphir, SiC, quartz, MgAl_2O_4 , AlN et GaN ou une combinaison de ces derniers.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la couche intermédiaire à base de silicium se présente sous forme continue, discontinue ordonnée ou discontinue désordonnée.
- 5 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la couche intermédiaire à base de silicium a une épaisseur comprise entre 100 nm et 10 μm .
- 10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'on dépose une couche de nitrure d'élément III d'une épaisseur supérieure à 50 μm .
- 15 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le substrat est choisi parmi le saphir, SiC, quartz, MgAl_2O_4 , AlN et GaN ou une combinaison de ces derniers.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le substrat est le saphir.
- 20 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le substrat est le saphir selon le plan C (0001) ou le plan R (10-12).
- 25 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'une couche de nucléation choisie parmi AlN, SiC, GaN basse température, AlGaIn , $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ (où $0 \leq x+y \leq 1$), Al_2O_3 , AlAs, GaAs ou la combinaison de ces différentes couches, est déposée sur la couche sacrificielle à base de silicium préalablement à la croissance épitaxiale de nitrure d'élément III.
- 30 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'une couche de nitrure d'élément III initiale est déposée sur la couche de nucléation, préalablement à la croissance du nitrure d'élément III massif.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que les épaisseurs de la couche de nucléation définie à la revendication 14 et celle de la couche initiale de nitrure d'élément III définie à la revendication 15 sont comprises respectivement
5 entre 0,01 et 0,5 μm et entre 0,1 et 5 μm .

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que la vitesse de croissance de la couche de nucléation définie à la revendication 14 et la couche initiale de nitrure d'élément III définie à la revendication 15 est comprise entre
10 0,01 et 3 $\mu\text{m/h}$.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes successives suivantes :

- 15 (i) le dépôt ou le collage sur un substrat d'une couche sacrificielle à base de silicium,
- (ii) le dépôt d'une couche de nucléation,
- (iii) le dépôt par épitaxie d'une couche épaisse de nitrure d'élément III sur la bi-couche {couche intermédiaire à base de silicium / couche de nucléation}, dans des conditions opératoires compatibles avec
20 une vaporisation spontanée de la couche sacrificielle à base de silicium.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que les conditions de croissance de la couche épaisse de nitrure d'élément III sont définies par les paramètres suivants, pris séparément ou préférentiellement en
25 combinaison :

la variation des paramètres de la couche de nucléation

la variation des paramètres de la couche sacrificielle

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que les épaisseurs de la couche de nucléation définie à la revendication 14 et celle de la couche initiale de nitrure d'élément III définie à la revendication 15 sont comprises respectivement
5 entre 0,01 et 0,5 μm et entre 0,1 et 10 μm .

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que la vitesse de croissance de la couche de nucléation définie à la revendication 14 et la couche initiale de nitrure d'élément III définie à la revendication 15 est comprise entre
10 0,01 et 3 $\mu\text{m/h}$.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes successives suivantes :

- (i) le dépôt ou le collage sur un substrat d'une couche sacrificielle à
15 base de silicium,
- (ii) le dépôt d'une couche de nucléation,
- (iii) le dépôt par épitaxie d'une couche épaisse de nitrure d'élément III sur la bi-couche {couche intermédiaire à base de silicium / couche de nucléation}, dans des conditions opératoires compatibles avec
20 une vaporisation spontanée de la couche sacrificielle à base de silicium.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que les conditions de croissance de la couche épaisse de nitrure d'élément III sont
25 définies par les paramètres suivants, pris séparément ou préférentiellement en combinaison :

- la pression est comprise entre 10^3 et 10^5 Pa,
- la température est comprise entre 800°C et 1200°C,
- la vitesse de croissance est comprise entre 10 et 200 $\mu\text{m/h}$.

sacrificielle n'est pas continue, soit exclusivement sur la couche sacrificielle, soit exclusivement sur les parties de substrat non recouvertes par la couche sacrificielle, soit sur toute la surface de la couche sacrificielle et des parties nues du substrat.

5

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisé en ce que le procédé comporte une étape supplémentaire d'élimination des résidus de la couche intermédiaire à base de silicium subsistant après l'étape de croissance de la couche de nitrure d'élément III, par attaque chimique de cette couche intermédiaire à base de silicium.

10

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisé en ce qu'une partie ou l'intégralité de la croissance de la couche de nitrure d'élément III est réalisée par épitaxie en phase vapeur, par EPVOM ou par HVPE, l'EPVOM pouvant être substituée par l'EJM.

15

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisé en ce que la couche de nitrure d'élément III est déposée en deux temps, un premier temps à basse vitesse de croissance selon une technique EPVOM ou EJM et un deuxième temps d'épaississement de la couche par une technique HVPE.

20

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisé en ce que la couche de nitrure de d'élément III déposée dans le premier temps défini dans la revendication 23, est déposée à une vitesse comprise entre 0,1 et 5 $\mu\text{m/h}$.

25

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, caractérisé en ce que la couche de nitrure d'élément III est déposée à une vitesse comprise entre 0,1 et 5 $\mu\text{m/h}$.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que la couche de nucléation peut être déposée, dans le cas où la couche sacrificielle n'est pas continue, soit exclusivement sur la couche sacrificielle, soit exclusivement sur les parties de substrat non recouvertes par la couche sacrificielle, soit sur toute la surface de la couche sacrificielle et des parties nues du substrat.
21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisé en ce que le procédé comporte une étape supplémentaire d'élimination des résidus de la couche intermédiaire à base de silicium subsistant après l'étape de croissance de la couche de nitrure d'élément III, par attaque chimique de cette couche intermédiaire à base de silicium.
22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisé en ce qu'une partie ou l'intégralité de la croissance de la couche de nitrure d'élément III est réalisée par épitaxie en phase vapeur, par EPVOM ou par HVPE, l'EPVOM pouvant être substituée par l'EJM.
23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisé en ce que la couche de nitrure d'élément III est déposée en deux temps, un premier temps à basse vitesse de croissance selon une technique EPVOM ou EJM et un deuxième temps d'épaississement de la couche par une technique HVPE.
24. Procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce que la couche de nitrure d'élément III déposée dans le premier temps est déposée à une vitesse comprise entre 0,1 et 5 $\mu\text{m/h}$.
25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, caractérisé en ce que le nitrure d'élément III peut être dopé par une substance dopante pouvant être choisie dans le groupe constitué par le magnésium, le zinc, le béryllium, le calcium, le carbone, le bore, le chrome, le silicium et le fer.

26. Substrat autosupporté de nitrure d'élément III susceptible d'être obtenu selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, caractérisée en ce que son diamètre est supérieur ou égal à 2'' et en ce qu'il possède un rayon de courbure supérieur à 5 m.

26. Substrat autosupporté de nitrure d'élément III susceptible d'être obtenu selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, caractérisée en ce que son diamètre est supérieur ou égal à 2'' et en ce qu'il possède un rayon de courbure supérieur à

5 5m.

Figure 1

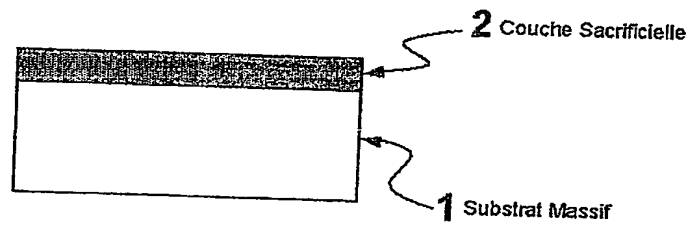


Figure 2a

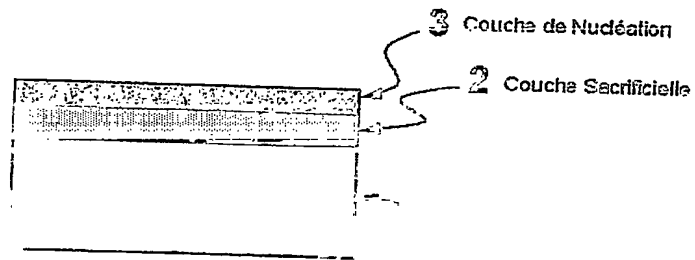


Figure 2b

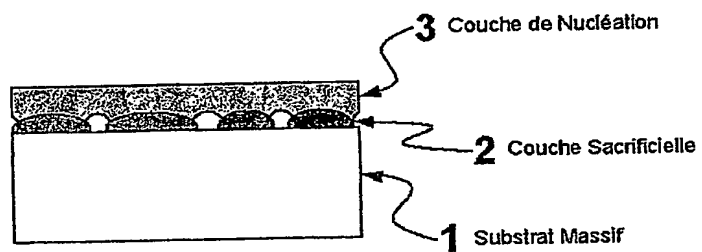


Figure 2c

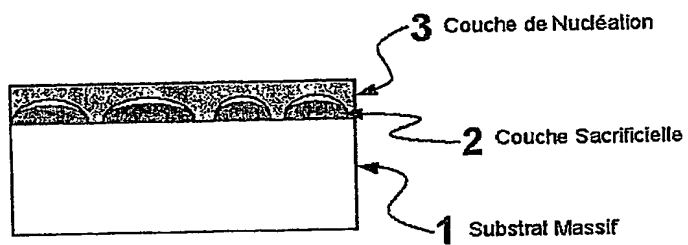


Figure 2d

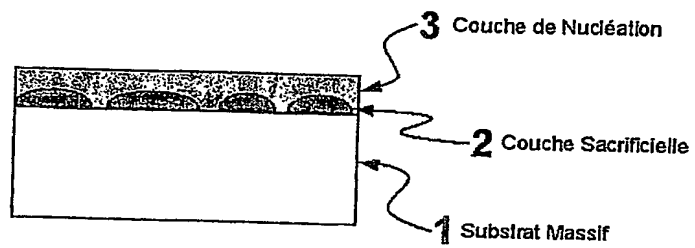


Figure 3

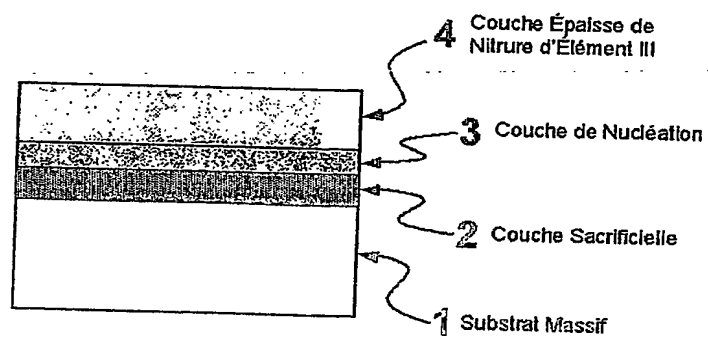


Figure 4

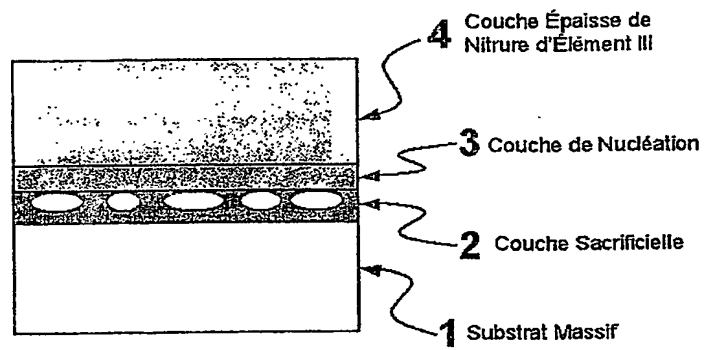


Figure 5

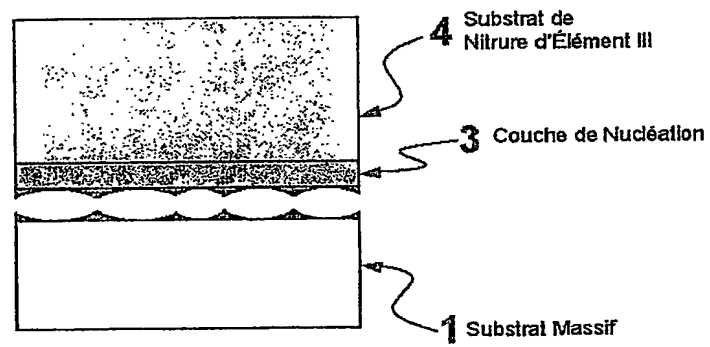
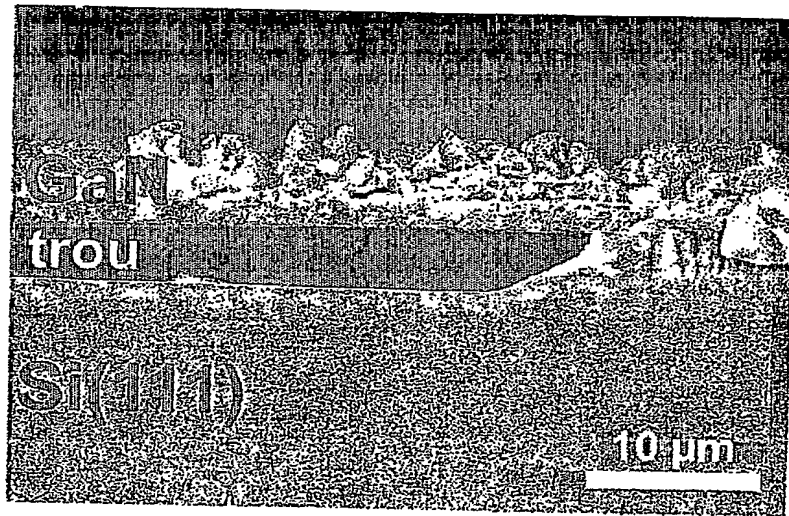


Figure 6



DÉPARTEMENT DES BREVETS

6 bis, rue de Saint Pétersbourg

75000 Paris Cedex 08

téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../1...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)	240855 MAB
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	0311296
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)	

PROCEDE DE REALISATION DE SUBSTRATS AUTOSUPPORTES DE NITRURES D'ELEMENTS III PAR HETERO-EPITAXIE SUR UNE COUCHE SACRIFICIELLE.

LE(S) DEMANDEUR(S) :

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) : 3, rue Michel Ange 75016 PARIS - FRANCE

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :

1 Nom		FELTIN Eric. Pascal	
Prénoms			
Adresse	Rue	8924, route de Cagnes	
	Code postal et ville	06610 LA GAUDE FR	
Société d'appartenance (facultatif)			
2 Nom		BOUGRIOUA Zahia	
Prénoms			
Adresse	Rue	56, rue Gounod	
	Code postal et ville	06000 NICE FR	
Société d'appartenance (facultatif)			
3 Nom		NATAF Gilles	
Prénoms			
Adresse	Rue	La Closerie Marina Bt A	
	Code postal et ville	495, Chemin de la Gabelle 06220 GOLFE JUAN FR	
Société d'appartenance (facultatif)			

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

DATE ET SIGNATURE(S)
DU (DES) DEMANDEUR(S)
OU DU MANDATAIRE
(Nom et qualité du signataire)

30/02
26/09/03

[Signature]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.